

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-97630

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>B 01 D 53/36  
53/34

識別記号

1 0 1  
1 2 9

庁内整理番号

Z-8516-4D  
A-8516-4D

④ 公開 昭和62年(1987)5月7日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 窒素酸化物含有ガスから窒素酸化物を除去する方法

⑰ 特 願 昭60-236468

⑱ 出 願 昭60(1985)10月24日

⑲ 発 明 者 井 上 明 枚方市伊加賀西町59-1  
⑲ 発 明 者 三 井 紀 一 郎 明石市王子2-6-11  
⑲ 発 明 者 齊 藤 皓 一 姫路市八代富士才町782-18  
⑲ 出 願 人 日本触媒化学工業株式 大阪市東区高麗橋5丁目1番地  
会社  
⑲ 代 理 人 山 口 剛 男

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

窒素酸化物含有ガスから窒素酸化物を  
除去する方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 排ガス中の窒素酸化物を酸素存在下、触媒と接触せしめることにより触媒に酸化吸収せしめ、窒素酸化物を除去し、かつ触媒の窒素酸化物吸収効率が低下した時点で、排ガスの触媒上通過をとめ、還元剤を用いて接触処理することにより、触媒の酸化吸収能を再生させることを特徴とする窒素酸化物含有ガスから窒素酸化物を除去する方法。

(2) 排ガス中の窒素酸化物を酸素存在下、マンガ、鉄、コバルト、ニッケル、銅、銀、亜鉛、クロム、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、タンタル、セリウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、スズ、鉛、リン、イオウ、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロン

チウム等のアルカリ土類金属、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等のアルカリ金属およびルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、オスミウム、イリジウム等の貴金属よりなる群から選ばれた少くとも1種の元素を含む金属酸化物または複合酸化物から成る触媒と150~800℃の温度で接触せしめることにより触媒に酸化吸収せしめ、窒素酸化物を除去し、かつ触媒の窒素酸化物吸収効率が低下した時点で、排ガスの触媒上通過をとめ、還元剤で接触処理することにより、触媒の酸化吸収能を再生させることを特徴とする窒素酸化物含有ガスから窒素酸化物を除去する方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、有害な窒素酸化物を含有するガスから窒素酸化物を除去する方法に関する。

(従来の技術)

排ガス中の窒素酸化物除去法としては、大別

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

して吸着法、吸収法および接触還元法があるが、このうち接触還元法が排ガス処理量が大きく、かつ廃水処理も不用であり、技術的、経済的にも有利であるため、現在の脱硝技術の主流をなしている。

この接触還元法には還元剤としてメタン、LPG、ガソリン、軽油、灯油等の炭化水素、水素あるいは一酸化炭素を用いる非選択的接触還元法と還元剤としてアンモニアを用いる選択的接触還元法とがある。

前者の場合、酸素を含む排ガスには、酸素と反応するに十分な量の還元剤を投入し、窒素酸化物を還元する必要があるのに対して、後者の場合、高濃度の酸素を含む排ガスでも窒素酸化物を選択的に除去できる利点がある。

前者の非選択的接触還元法は内燃機関、主として自動車排ガスの窒素酸化物除去に用いられしており、また、後者の選択的接触還元法は火力発電所などをはじめ各種工場の固定燃焼装置から排出される排ガスの窒素酸化物除去に用いら

れている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら現在主流をなしている脱硝技術、すなわち、接触還元法にも問題点がないわけではない。

すなわち、非選択的接触還元法について言えば、排ガス中の酸素濃度が高い場合、大量の還元剤を必要とするため経済的に問題になるし、アンモニアを用いる選択的接触還元法について言えば、自動車等の窒素酸化物の移動発生源に対してはアンモニアを供給させることが難しく、また、窒素酸化物の固定発生源に対しても触媒の活性低下とともに未反応のアンモニアが排出されるという2次公害の問題があり、現在、脱硝技術の主流をなしているこれら接触還元法にも種々の解決すべき問題点が残されているといえる。

一方、接触還元法以外の脱硝技術の主なものは、吸収法と吸着法が知られている。

まず、吸収法は、窒素酸化物を酸化し吸収す

る酸化吸収法と窒素酸化物を吸収し還元する還元吸収法とがあるが、酸化吸収法は、たとえば次亜塩素酸ナトリウム、過酸化水素、重クロム酸ナトリウムあるいは過マンガン酸カリウムなどの酸化剤を含むアルカリ性水溶液で吸収する方法、他には、オゾンあるいは接触酸化などにより酸化した後でアルカリ水溶液で吸収する方法、電子線照射により酸化した後アンモニアと反応させ硝安で捕集する方法などである。また、還元吸収法は、たとえば亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、硫化ナトリウムなどの還元剤を含む水溶液に接触させ、窒素酸化物を窒素に還元して除去する方法、他には窒素酸化物を鉄の錯塩等で吸収し、共存する亜硫酸ガスで還元しアルカリ水溶液で吸収する方法などである。これらの吸収法はガス量が大きい排ガスの場合には窒素酸化物の濃度が希薄なため吸収効率が悪く、装置が大規模になるし、使用する酸化剤あるいは還元剤が高価であるため経済上問題があるし、さらに、吸収に用いた水溶液の廃水処

理あるいは副生する硝安の取扱いなどにも配慮する必要がある。また、ガス量が少くない排ガスの場合あるいは移動発生源の場合などは大規模な装置であることが問題となり、いずれの場合も実用化に至っていない。

つぎに吸着法は、合成ゼオライト、活性炭あるいはイオン交換樹脂などを吸着剤として用い、窒素酸化物を吸着除去する方法であるが、共存ガスたとえば硫黄化合物、水蒸気などの影響を受けやすく、わずかな使用時間で除去効率が低下し、吸着剤の交換あるいは昇温等による吸着物の脱離操作、脱離ガスの処理等を必要とすること、かつ一般に吸着容量が低く排ガス処理能力が小さいために装置が大規模になるなどの問題が多く、プロセスの実用化には至っていない。以上、いずれの方法でも問題点は多い。

本発明は、上記の点に鑑み、移動発生源および固定発生源いずれの発生源にも対処できる実用的な新しい脱硝方法を提供するものである。(問題点を解決するための手段)

**THIS PAGE BLANK (USPFO)**

本発明の方法は、排ガス中の窒素酸化物を酸素存在下、触媒と接触させることにより触媒に酸化吸収させ、窒素酸化物を除去し、かつ触媒の吸収効率が低下した時点で、排ガスの通過をとめ、還元剤を用いて接触処理することにより触媒の酸化吸収能を再生させることを特徴とする窒素酸化物含有ガスから窒素酸化物を除去する方法である。

排ガス中の窒素酸化物を上記した従来のガス吸着剤を用いて吸着せしめる場合、その吸着機構は単純な物理的吸着であつて、吸着平衡のため、残留ガスの窒素酸化物濃度に限界があり、また、温度、湿度、共存ガス等の環境条件の変化に強く影響され、窒素酸化物の吸着能力が低くなり、そのため大規模な装置を必要とする欠点が指摘される。

それに対し本発明の第1の特徴は排ガス中の窒素酸化物を酸素存在下触媒的に酸化吸収することにある。窒素酸化物を触媒反応的に酸化吸収するために、窒素酸化物の吸着能は外部環境

条件に比較的影響を受けにくく、かつ極めて希薄な濃度の窒素酸化物でも吸収除去することが可能である。それ故に従来のガス吸着剤を用いる方法に比べ、小規模な装置で排ガス処理が可能となり、経済的にも有利である。

本発明者らの知見によれば、本発明における窒素酸化物の吸収機構は、単なる物理的吸着ではなく、触媒と何らかの型で強く吸着した化学的吸着であると思われる。

本発明の第2の特徴は除去効率の低下した触媒を水素等の還元剤を用いて再生する点にある。

窒素酸化物を水素等の還元剤を用いて還元する方法については非選択的接触還元法として広く知られている方法であるが、この方法では、酸素が排ガス中に多量に存在した場合、酸素と反応するに十分な還元剤を投入し、窒素酸化物を還元するため、還元剤を多量に消費する点経済的でなく、非選択的接触還元法の使用は酸素が共存しない場合か、あるいは、酸素の濃度を極力低下せしめた場合に限られていた。

本発明の方法では還元剤の消費量は触媒に吸収された窒素酸化物を還元除去するに必要な量であり、極めて少量であるため、経済上非常に有利である。かくして還元剤の消費が選択的である点で本発明の方法は選択的接触還元法に属する方法であると言える。

以下、本発明を詳細に説明する。  
具体的な使用例を第1図に示した。

窒素酸化物含有排ガスをコックC<sub>1</sub>を経て、触媒Aに導入させ、排ガス中の窒素酸化物を共存する酸素と触媒中で反応させ、触媒に吸収せしめる。排ガスは触媒層で窒素酸化物を除去され、コックC<sub>2</sub>を経て大気中に廃棄される。  
触媒の除去能が低下した時点で、コックC<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>を切り換え排ガスを触媒Bに導入する。その間触媒Aに水素等を含む還元ガスをコックC<sub>3</sub>を経て導入し触媒中に酸化吸収された窒素酸化物を還元せしめる。触媒Aを通過した処理ガスは大気中に廃棄されるか、あるいは処理ガス中に過剰の還元剤、あるいは、未反応の還元剤が残る

問題になる場合は触媒Bに処理ガスを導入し、還元剤を酸化せしめることも可能である。

第1図に示した具体例は一例であつて、短期間で還元処理する場合は一層の触媒層で十分である。

次に、本発明に使用する触媒はマンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、銀、亜鉛、クロム、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、タンタル、セリウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、スズ、鉛、リン、イオウ、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム等のアルカリ土類金属、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等のアルカリ金属およびルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、オスミウム、イリジウム等の貴金属よりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含む金属、酸化物または複合酸化物から成る組成物である。

触媒の形状として、ペレット状、パイプ状、板状、格子状、リボン状、波板状、ドーナツ状、

その他一体化成形されたもの等を適宜選ぶことができる。また、コージェライト、ムライトあるいはアルミナ等の格子状の担体および金網、板状等の金属基材上に触媒組成物を被覆せしめた触媒も好適に採用できる。

完成した触媒の物性については特に限定はないが、比表面積が大きい程好ましい。

本発明の方法で処理の対象となる排ガス組成としては、窒素酸化物 0.01 ~ 6,000 ppm、硫黄酸化物 0 ~ 2,500 ppm、酸素 0.1 ~ 21 容量%、炭酸ガス 1 ~ 15 容量% および水蒸気 1 ~ 15 容量% の範囲に含有するものである。通常のボイラー排ガス、自動車排ガス、家庭用の暖房器具の排ガスは、この範囲に入るが、特に対象ガスを限定しない。次に処理温度は 150 ~ 800℃、特に 200 ~ 700℃ が好ましく、空間速度は 1,000 ~ 300,000 Hr<sup>-1</sup>、特に 2,000 ~ 100,000 Hr<sup>-1</sup> の範囲が好適である。

処理圧力は特に限定はないが、0.01 ~ 10 kg/cm<sup>2</sup> の範囲が好ましい。処理時間は排ガス中の窒素

酸化物濃度に関係するものであるため、特に限定はない。

また、還元剤を用いる処理条件としては、排ガスの種類、性状によつて異なるが、還元剤の種類としては水素、アンモニア、一酸化炭素、メタン等の炭化水素等の通常の還元剤が採用できるが、取扱いや2次公害の点で水素が最も好ましい。水素の場合、水の電気分解、メタノールのスチームリフォーム等で簡単に発生させて使用することが可能であるからである。

還元剤の濃度は特に限定はないが、窒素等の不活性ガスで希釈して用いることもできる。次に還元温度は 150 ~ 800℃、特に 200 ~ 700℃ が好ましく、空間速度は還元剤の濃度に関係するものであるが、10 ~ 100,000 Hr<sup>-1</sup> の範囲が好適である。処理時間は特に限定はないが、1分 ~ 1時間の範囲が好ましい。

以下に実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものでない。

#### 実施例 1

横 12.5 mm、縦 12.5 mm、長さ 148 mm のムライトハニカム（ピッチ 4.16 mm、肉厚 0.45 mm）に触媒物質として鉄-ストロンチウム複合酸化物（Sr, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）の組成物粉末 7.26 g を担持して触媒を得た。

得られた触媒を 350℃ の溶融塩浴に浸漬されたステンレス製反応管に充填し、下記第 1 表に示す組成の排ガスを 228 Nl/Hr の流速（空間速度 10,000 Hr<sup>-1</sup>）で 1 時間導入し、反応温度と窒素酸化物の除去率（%）の関係を求めた。なお、窒素酸化物の分析は柳本製ケミルミ式 CLD78 型を使用した。

第 1 表

一酸化窒素 (NO)	500 ppm
二酸化イオウ (SO <sub>2</sub> )	50 ppm
酸素ガス (O <sub>2</sub> )	5 容量%
二酸化炭素 (CO <sub>2</sub> )	10 容量%
水 (H <sub>2</sub> O)	10 容量%
窒素ガス (N <sub>2</sub> )	残り

次に排ガスを止め還元ガス（水素ガス 1 容量% 残り窒素ガス）を 228 Nl/Hr の流速で 20 分間導入し、再び排ガスを導入した。この操作を 100 回繰り返して行つたところガス温度 350℃ で窒素酸化物の平均除去率は 80% で経時変化はほとんど認められなかつた。また、還元ガス導入時、触媒通過後のガスを分析したところ微量の窒素酸化物は含まれていたが、アンモニアはいずれの場合にも検知されなかつた。

#### (発明の効果)

以上説明したように本発明の窒素酸化物除去方法については、下記に列記するように種々の特徴を有するものである。

- (1) 従来法で対処できなかつた排ガス処理が可能となつた。例えば、多量の酸素を含む窒素酸化物の移動発生源からの排ガス処理、極めて希薄な窒素酸化物を含む排ガスの処理など。
- (2) 処理装置が大規模にならず、経済的である。
- (3) 窒素酸化物の還元剤が少量で処理できるので経済的である。



(4) 副生物、廃水が出ないので、2次処理が不要である。

4. 図面の簡単な説明

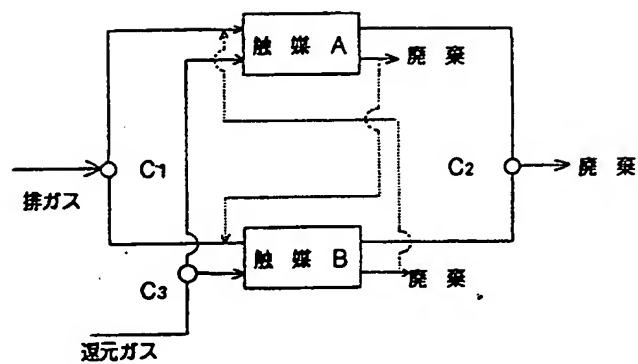
第1図は本発明の一実施例を示すブロック図である。

$C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  はガス流路を換える切り換えコックを表わす。

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社

代理人 山口剛男

第 1 図



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**